

УДК 543.253:78

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА (VI) В КИСЛЫХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬСОДЕРЖАЩИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А.В.Трубачев, М.А.Шумилова, Д.И.Курбатов*
Институт прикладной механики УрО РАН
42600, Ижевск, Горького, 222
*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
ipm@ipm.uni.udm.ru

Поступила в редакцию 23 января 2002 г.

Методом вольтамперометрии с линейно-меняющимся напряжением впервые изучено электрохимическое поведение вольфрама (VI) в хлористофосфорнокислых растворах, содержащих этиленгликоль. Найдены оптимальные условия электровосстановления деполяризатора, при которых вольфрам(VI) образует четко выраженный катодный пик в диапазоне $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Процесс электровосстановления вольфрама (VI) протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. Оценено влияние сопутствующих элементов на вольтамперометрическое определение вольфрама в изученных условиях.

Трубачев Алексей Владиславович – заведующий лабораторией физико-химических методов исследования Института прикладной механики Уральского отделения РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: электрохимические методы анализа, теория и практика вольтамперометрии металлов в минерально-органических фоновых электролитах, экоаналитическая химия.

Автор более 100 научных публикаций в отечественных и зарубежных изданиях.

Шумилова Марина Анатольевна – старший научный сотрудник Института прикладной механики Уральского отделения РАН, канди-

дат химических наук.

Область научных интересов: электрохимические методы анализа, разработка высокоселективных способов вольтамперометрического определения металлов в многокомпонентных системах.

Автор более 30 научных публикаций.

Курбатов Дмитрий Иванович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии УрО РАН, заслуженный деятель наук

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 300 научных работ.

В аналитической практике для проведения вольтамперометрических измерений широкое применение находят минерально-органические фоновые электролиты [1, 2]. В данных средах происходит образование смешаннолигандных комплексов металлов, имеющих различные по составу электрохимически активные формы, благодаря чему возможно селективное электровосстановление деполяризаторов. В продолжение ранее опубликованных работ [3, 4] исследо-

вано вольтамперометрическое поведение вольфрама (VI) с использованием в качестве комплексообразующего реагента этиленгликоля. Согласно имеющимся литературным данным [5], структура молекулы этиленгликоля способствует образованию достаточно устойчивых гликолятных комплексов вольфрама (VI).

Экспериментальная часть

Растворы вольфрама (VI) готовили растворени-

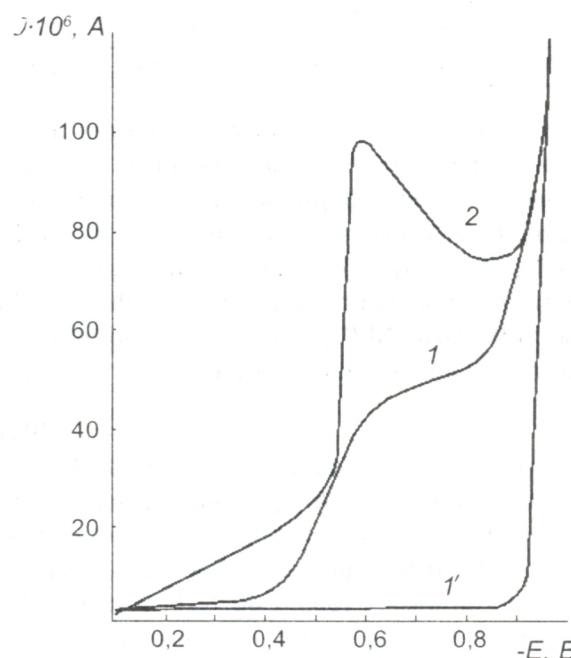
ем точной навески металлического порошка вольфрама (99.99%) в смеси фтористоводородной кислоты и пероксида водорода (4:1) при нагревании. По окончании растворения навески добавляли ортофосфорную кислоту пл. 1.87 г/см³ и нагревали до прекращения выделения паров воды. Охлажденный раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили до метки ортофосфорной кислотой. Ортофосфорную кислоту (пл. 1.87 г/см³) получали нагреванием 70 % ортофосфорной кислоты при 300 °С в кварцевом стакане. Исследуемые растворы вольфрама (VI) в смеси ортофосфорной, хлористоводородной кислот и этиленгликоля готовили непосредственно перед работой. Растворы солей, используемые для изучения влияния ионов на вольтамперометрическое поведение вольфрама (VI), готовили из оксидов соответствующих элементов или чистых металлов. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «хч».

Съемку вольтамперограмм проводили на полярографе марки ПО-5122 и полярографическом анализаторе РА-2 (Чехия) по трехэлектродной схеме, используя в качестве рабочего электрода РКЭ, электрода сравнения – насыщенный каломельный электрод и вспомогательного электрода – донную ртуть. Коэффициенты вязкости исследуемых растворов определяли методом капиллярного истечения с помощью вискозиметра Оствальда. Температуру поддерживали постоянной и равной 25 °С, деаэрировать растворы не требовалось.

Результаты и их обсуждение

Как было установлено ранее [3], одним из наиболее благоприятных фоновых электролитов для формирования четкой волны электровосстановления вольфрама (VI) является смесь хлористоводородной и фосфорной кислот в присутствии комплексообразующего реагента. Проведенные исследования показали, что на указанном фоне в присутствии этиленгликоля (EtGly) вольфрам (VI) образует один хорошо выраженный катодный пик с потенциалом –0.608 В (нас. к.э.), причем в отсутствие деполаризатора на данном фоне в изучаемой области потенциалов волн нет (см. рис.). Изучение влияния концентрации этиленгликоля на электрохимическое поведение вольфрама (VI) показало, что с увеличением содержания органического реагента в растворе потенциал восстановления вольфрама (VI) смещается в область более отрицательных значений, при этом величина предельного тока несколько уменьшается. Установлено, что оптимальным

для формирования четкого аналитического сигнала вольфрама (VI) является следующий состав фонового электролита: 10 МНCl + 2 МН₃PO₄ + 0.4 EtGly. Линейная зависимость предельного катодного тока вольфрама (VI) от его концентрации в данном растворе соблюдается в интервале 1×10^{-5} – 1×10^{-2} моль/л.



Вольтамперограммы хлористофосфорнокислых растворов вольфрама(VI) (анод – нас.к.э., $v = 0.25$ В/с):

1 – $C_{W(VI)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HCl} = 9.6$ моль/л, $C_{H_3PO_4} = 1.9$ моль/л;
2 – $C_{W(VI)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HCl} = 9.6$ моль/л, $C_{H_3PO_4} = 1.9$ моль/л,
 $C_{EtGly} = 0.36$ моль/л; 1' – фон

Исследование временной зависимости $I_p = kt^n$, где I_p – ток пика восстановления вольфрама (VI), k – коэффициент пропорциональности, t – время задержки, показало, что значение n равно 0.40. Найденное значение n свидетельствует о диффузионной природе предельного тока с частичным вкладом кинетического процесса. Величина коэффициента Семерано (0.40), вычисленная как значение углового коэффициента зависимости $\lg i - \lg v$, также подтверждает диффузионно-кинетическую природу предельного тока. Значения максимальных токов пиков вольфрама (VI), вычисленные по уравнениям Рэндлса и Делакэ для одноэлектронного процесса (см. табл.), свидетельствуют о протекании необратимого электродного процесса с переносом одного электрона в соответствии с общей схемой:



Значения стандартной константы скорости электронного переноса (k_{sh}) и свободной энергии активации электродного процесса (DG) также указывают на его необратимый характер.

Вольтамперометрические характеристики процесса электровосстановления вольфрама(VI) на фоне смеси HCl: $H_3PO_4 : EtGly$ ($C_{EtGly} = 0,36$ моль/л, $C_{W(VI)} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, анод - нас. к. э., $t = 25$ °C)

v , В/с	$-E_p$, В	Коэф-т переноса, α	$I_{эксперим.} \cdot 10^6$, А	$I_{Рэндлс} \cdot 10^6$, А	$I_{Делахей} \cdot 10^6$, А	Коэф-т диффузии, $D \cdot 10^6$, см ² /с	$k_{sh} \cdot 10^8$, см/с	ΔG , кДж/М
0,125	0,59	0,46	0,494	0,334	0,508	5,61	-	-
0,25	0,60	0,32	0,708	1,150	0,606	6,79	-	-
0,50	0,62	0,52	0,992	1,260	1,100	5,24	1,75	22,9
1,0	0,65	0,36	1,350	2,070	1,290	6,10	-	-
2,0	0,68	0,25	1,630	4,460	1,510	6,29	-	-

Исследовано влияние сопутствующих ионов на вольтамперометрическое поведение вольфрама(VI) в хлористофосфорнокислых растворах этиленгликоля. Установлено, что ионы Fe(III), Mn(II), Cr(III), Ti(IV), Zn(II), Mo(VI) не оказывают влияния на волну электровосстановления вольфрама (VI). Ионы Cu(II), Ni(II), Nb(V) и V(V) не мешают определению вольфрама до соотношения 1:1, что необ-

ходимо учитывать при проведении анализа.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность прямого вольтамперометрического определения вольфрама в сложных по составу объектах с применением хлористофосфорнокислых электролитов, содержащих в качестве комплексообразующего реагента этиленгликоль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубачев А.В., Курбатов Д.И., Трубачева Л.В. Полярграфия элементов Ш-VI групп периодической системы в водно-органических фоновых электролитах с высокой сольватирующей способностью // Журнал аналитической химии. 1993. Т.48, № 6. С.1076-1079.
2. Трубачев А.В., Тарасов В.В. Рентгенофлуоресцентно-электрохимическое определение элементного состава продуктов изнашивания металлических покрытий // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, № 2. С.184-186.
3. Курбатов Д.И., Шумилова М.А., Трубачев А.В. Полярграфическое определение вольфрама (VI) в кислых этанольных растворах, содержащих 8-меркапто-

- хинолин // Журнал аналитической химии. 1991. Т.46, № 7. С.1403-1406.
4. Шумилова М.А., Трубачев А.В. Влияние 8-меркаптохинолина на полярграфические характеристики вольфрама(VI) в кислых водно-органических средах // В Сб. «Теория и практика комплексообразования в растворах». Ижевск: УдГУ. 1992. С.44-48.
5. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука. 1976. 240 с.
6. Семерано Дж., Вианелло Е. III Менделеевск. съезд по общей и прикл. химии, докл. иностр. ученых, дополнит. сборник. Доклады на секции теоретич. и прикл. электрохимии. М., 1959. С.49.

* * * * *

VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF TUNGSTEN(VI) IN ACIDIC ETHYLENE GLYCOL SUPPORTING ELECTROLYTES

A.V.Trubachev, M.A.Shumilova, D.I.Kurbatov

Voltammetric behavior of tungsten(VI) has been studied for the first time using chlorous-phosphate supporting electrolytes containing ethylene glycol. The electrochemical parameters of the process under study were determined, the possibility of the direct voltammetric determination of tungsten(VI) has been discussed.